

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年8月11日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073814 A1

(51) 国際特許分類⁷:

G03G 5/14, 5/06

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/019067

(22) 国際出願日:

2004年12月21日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-022753 2004年1月30日 (30.01.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新電元工業株式会社 (SHINDENGEN ELECTRIC MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2-1 Tokyo (JP). 山梨電子工業株式会社 (YAMANASHI ELECTRONICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4000058 山梨県甲府市宮原町1014番地 Yamanashi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木一 (SUZUKI, Hajime) [JP/JP]; 〒4000058 山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内 Yamanashi (JP). 内田忠良 (UCHIDA, Tadayoshi) [JP/JP]; 〒4000058 山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内 Yamanashi (JP). 小林亮司 (KOBAYASHI, Ryoji) [JP/JP]; 〒4000058 山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内 Yamanashi (JP).

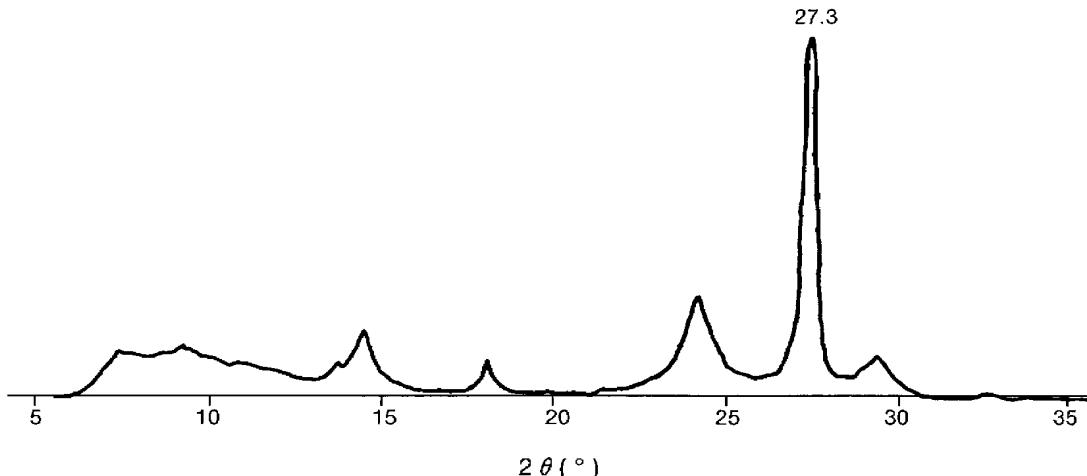
(74) 代理人: 浅村皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPH

(54) 発明の名称: 電子写真感光体及び電子写真装置



WO 2005/073814 A1

(57) Abstract: An electrophotographic photoreceptor having an excellent repetition stability and an excellent environment characteristic and including a conductive substrate on which the defects are covered without marring its excellent electrophotographic characteristics. The electrophotographic photoreceptor has a conductive support and a photosensitive layer formed over the conductive support, with an under coat layer interposed therebetween. The electrophotographic photoreceptor is characterized in that the under coat layer contains a polyimide resin, and the photosensitive layer contains, as a charge generating agent, oxytitanium phthalocyanine the X-ray diffraction spectrum of which shows a main diffraction peak intensity at the Bragg angle ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° when measured using CuK α as the radiation source.

(57) 要約: 本発明は、優れた電子写真特性を損なうことなく導電性基板上の欠陥を被覆し、繰り返し安定性や環境特性に優れた電子写真感光体を提供することを目的とする。本発明は、導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層がポリイミド樹脂を含有し、かつ前記感光層中の電荷発生剤として、CuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる回折ピーク強度を示すオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電子写真感光体及び電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は、複写機やLED、LDプリンター等の電子写真装置に用いられる電子写真感光体に関し、特に下引層を形成させた有機光導電材料を用いた電子写真感光体及びそれらの感光体を搭載した電子写真装置に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に感光体を用いた電子写真プロセスは、以下のように行われる。すなわち、暗所で例えば接触帶電方式として帶電ローラーにより帶電し、次いで、像露光手段としてLED又はLDを用い、露光部のみの電荷を選択的に消失させて静電潜像を形成し、さらに、現像剤で可視化して画像形成する。

かかる電子写真感光体に要求される基本特性として、暗所で適当な電位に帶電できること、光照射により表面電荷を消失することができる機能を備えていること等がある。

現在実用化されている電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を形成したものが基本構成であるが、導電性支持体である切削アルミニウム管をダイアモンドバイト等により切削加工するときに、切削油や切削粉が支持体に残留し、その上に感光層を塗布することで画像形成時に欠陥となって現われたり、感光体表面に高電圧を印加した際に、前記支持体の切削バリ、汚れ、異物の付着等の欠陥部分から電流が流れ込み、部分的にショートしてしまうといった問題もある。また、チリ、カブリ等の画像欠陥として現われてくる。さらに、導電性基板上に形成する電荷発生層は $1 \mu m$ 程度の膜厚のため、前記欠陥の影響を受け、感光体としての機能に悪影響を及ぼす。

このような導電性基板表面の欠陥に影響されないよう通常導電性基板上に陽極酸化処理を施しアルマイト被膜を設けたり、樹脂材料を用いた下引層を設ける等して、導電性基板上の欠陥を被覆してしまう方法が採られている。

[0003] しかし、アルマイト被膜は、その製造工程上アルマイト被膜表面に形成される微細な穴に汚れが入ったり、穴をふさぐための封孔処理、洗浄処理等の工程でアルマイト

被膜表面が汚染されやすい欠点があり、導電性基板表面の欠陥を被覆してもアルマイト被膜自身の汚れが悪影響を及ぼしてしまう。

下引層としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂材料を用いることが知られている。これらの樹脂のうち、特にポリアミド樹脂が好ましいとされている。

しかし、下引層にポリアミド樹脂等を使用した電子写真感光体においては、その体積抵抗値が $10^{12} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるために、下引層の膜厚を $1 \mu \text{m}$ 以下に薄くしなければ、感光体に残留電位が蓄積され、画像にチリ、カブリ等が生じる。一方、薄膜化すると、導電性支持体上の欠陥を被覆できなくなるばかりか、繰り返し使用時における基板からのホール注入が加速され、帶電電位低下が著しく、光感度も低下するために画像にチリ、カブリ等が生じ、画質を損なうことになるという問題があった。

- [0004] 有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いた下引層であって、具体的に膜厚 $0.5 \mu \text{m}$ で形成したものも提案されている(例えば、特許文献1参照。)。

特許文献1:特開平8-30007号公報

- [0005] しかしながら、特許文献1に記載されたようにポリイミド樹脂を含む下引層の膜厚を $1.0 \mu \text{m}$ 未満の薄膜で形成させた状態の下引層と従来の電荷発生剤との組み合わせでは、感光体の繰り返し使用後の残留電位が上昇し、画像にチリ、カブリ等が発生するという問題があることがわかった。

また、下引層を感光体に直接接触させて帶電用電圧を印加する、接触帶電部材を備えた電子写真装置の場合、電子写真感光体に直接高電圧を印加することとなるため、チリ、カブリ等の発生が起こりやすい問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、優れた電子写真特性を損なうことなく導電性基板上の欠陥を被覆し、繰り返し安定性や環境特性に優れた電子写真感光体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等は、前記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、導電性支持体上

に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が特定のポリイミド樹脂を含有し、かつ特定の電荷発生剤を含有する電子写真感光体が、前記従来技術の問題点がなく、しかも長期間にわたって優れた静電特性を維持することを見出し、本発明を完成するに至った。

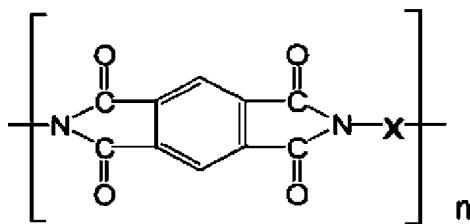
[0008] すなわち本発明は、導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層がポリイミド樹脂を含有し、かつ前記感光層中の電荷発生剤として、CuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる回折ピーク強度を示すオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

かかる構成を有する請求項1記載の発明によると、導電性支持体のピンホール等の欠陥が被覆されるほか、繰り返し使用後の残留電位の上昇を抑え、画像上チリ、カブリ等の発生をなくすことができる。

[0009] 請求項2記載の発明は、下引層が一般式[I]で表されるポリイミド樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

一般式[I]

[化1]



[式中、Xは芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度を表す整数である。]

[0010] かかる構成を有する請求項2記載の発明によると、繰り返し使用後の残電上昇を抑えることができる。

[0011] 請求項3記載の発明は、請求項1の電子写真感光体において、前記下引層の膜厚が $3.0 \mu m$ ～ $50 \mu m$ であることを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

[0012] かかる構成を有する請求項3記載の発明によると、導電性支持体上の比較的大き

な欠陥部分でも被覆でき、画像欠陥がなくなる。

[0013] 請求項4記載の発明は、請求項1の電子写真感光体において、下引層に酸化チタンを含有させることによって、下引層の誘電率を高くすることができ、分散性も向上する。さらにポリイミド樹脂と酸化チタンとの重量比が3:1～1:4の範囲であることが好ましい。

[0014] 請求項5記載の発明は、請求項1の電子写真感光体において、下引層が一般式[I]で表されるポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けることによって、下引層が厚膜化しても残留電位の蓄積を抑えられ、帯電性を安定させられることから画像品質が向上する。

[0015] 請求項6記載の発明は、請求項1の電子写真感光体において、導電性支持体が無切削管を用いることにより、導電性支持体表面の欠陥を確実に被膜することができる。

[0016] 請求項7記載の発明は、請求項1～6の電子写真感光体において、帯電手段として接触帯電手段を有することを特徴とする電子写真装置によって、本発明の目的を達成することができる。

[0017] 請求項8記載の発明は、請求項1～6の電子写真感光体において、半導体レーザーによる露光手段を適用することによって画像の干渉縞を解消することができる。

発明の効果

[0018] 本発明の電子写真感光体は、表面電位や露光後電位等の静電特性は、繰り返し後でも大きな劣化がなく、画像欠陥が全く発生せず、繰り返し安定性に強い。よって、本発明によれば、優れた電子写真特性、クリーニング性、耐油性を有し、かつ、メンテナンスの簡略化が図れる電子写真感光体を提供できる。

[0019] 以下、本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明は、例えば、導電性支持体の上に少なくとも電荷発生剤が含有される電荷発生層が形成され、その上に少なくとも電荷移動剤が含有される電荷移動層が形成される機能分離型電子写真感光体に適用されるものである。この場合、電荷発生層と電荷移動層とにより感光層が形成される。

また、本発明は、電荷発生剤と電荷移動剤が同一の層に含有される単層型電子写

真感光体や、電荷移動層、電荷発生層の順に積層された逆積層型電子写真感光体等に対しても適用することができる。

[0020] 本発明に用いることができる導電性支持体としては、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やその合金の加工体や、上記金属や炭素等の導電性物質を蒸着、メッキ等の方法で処理し、導電性を持たせたプラスチック板及びフィルム、さらに酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆した導電性ガラス等、種類や形状に制限されることはなく、導電性を有する種々の材料を使用して導電性支持体を構成することができる。また、導電性支持体の形状については、ドラム状、棒状、板状、シート状、ベルト状のものを使用することができる。

この中でも、JIS3000系、JIS5000系、JIS6000系等のアルミニウム合金が用いられ、EI法、ED法、DI法、II法等一般的な方法により成形を行ったものであり、ダイアモンドバイト等による表面切削加工や研磨、陽極酸化処理等の表面処理を行わない無切削管が好ましい。

[0021] 本発明に用いることができる電荷発生剤としては、ジスアゾ顔料やオキシチタニウムフタロシアニンが感度の相性が良い点で望ましいが、特にオキシチタニウムフタロシアニンには、いくつもの結晶型が紹介されているが、その中でもCuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる回折ピーク強度を示すオキシチタニウムフタロシアニンが本発明の電子写真感光体用に特に好ましい。膜厚は、 $0.01\sim 5.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲がよい。

[0022] 上記電荷発生剤は単体で用いてもよいし、適切な光感度波長や増感作用を得るために2種類以上を混合して用いてもよい。

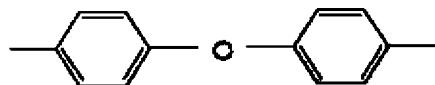
[0023] 本発明の下引層には、ポリイミド化する前の中間体が含まれていてもよく、ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との混合割合は、該ポリイミド樹脂を該ポリイミド樹脂と該ポリイミド前駆体との合計重量の20~70%含有させるのがよく、好ましくは30~50%の範囲がよい。20%未満だと下引層が有機溶剤に溶解してしまい、70%超だとイミド化に近い状態となり、繰り返し使用後の残留電位が蓄積され画像不良となる。

[0024] ポリイミド樹脂の分子量は、 $1,000\sim 100,000$ 、特に $10,000\sim 30,000$ の範囲

のものが好ましい。一般式[I]中のXの具体例は、下記のとおりである。

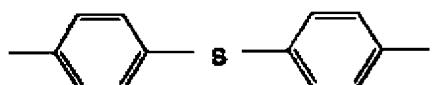
[X-1]

[化2]



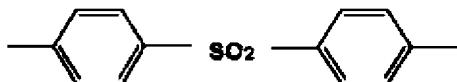
[X-2]

[化3]



[X-3]

[化4]



[0025] 本発明の電子写真感光体は、下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が一般式(I)で表されるポリイミド樹脂を含有することにより、成膜性が向上し、薄膜においても導電性支持体のピンホール等の欠陥が被覆され、感光層のバリアー機能、接着機能が優れている。膜厚は3.0～50μm、好ましくは5～30μmで使用される。

[0026] また、該下引層を形成する際の乾燥温度が110℃～170℃の範囲が適当であり、好ましくは130℃～150℃が良い。110℃未満では下引層が溶剤で溶解してしまう為、感光体に塗布できない。なお、110℃以上で乾燥すると有機溶剤に溶解しない。170℃超だと繰り返し使用後の残留電位が上昇し、画像濃度変化が発生してしまうという若干の問題が生ずる。

[0027] さらに下引層が一般式(I)で表されるポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けることによって、下引層が厚膜化しても残留電位の蓄積を抑えられ、かつ画像品質が向上する。

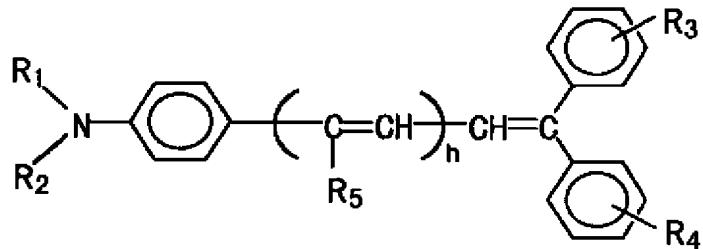
- [0028] 本発明の電子写真感光体は、下引層に酸化チタンを含有させてもよい。本発明で用いる酸化チタンは、体積抵抗値を低下させない限り、酸化チタン粒子表面に種々の処理を施してもよい。例えば、アルミニウム、ケイ素ニッケル等を処理剤として、その粒子表面に酸化膜の被覆を行うことができる。その他、必要に応じてカップリング材等の撥水性を付与することも可能である。また、酸化チタンの平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $0.01\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ のものがさらに好ましい。酸化チタンの含有量はポリイミド1に対して $0.5\text{--}4$ 倍の範囲が好ましい。
- [0029] さらに、下引層として、ポリイミド樹脂からなる層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けてもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール、メラミン・アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー等が挙げられる。ポリイミド樹脂層の上に設ける樹脂層の膜厚は $0.1\text{--}10.0\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.8\text{--}5.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で使用できる。
- [0030] また、上記2層からなる層の両方又は片方の層中に、半導体レーザー露光時の光干渉を抑制する目的で白色顔料を含有させてもよい。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ等が挙げられる。
- [0031] 感光層を形成するために用いることができる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA(エチレン-酢酸ビニル・共重合体)樹脂、ACS(アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂、エポキシアリレート等の光硬化樹脂等がある。これらは、1種でも2種以上混合して使用することも可能である。また、分子量の異なった樹脂を混

合して用いれば、硬度や耐摩耗性を改善できるのでより好ましい。

[0032] 本発明に用いることができる電荷移動材料としては、一般式[II]及び／又は一般式[III]で表される化合物が好ましい。

[0033] 一般式[II]

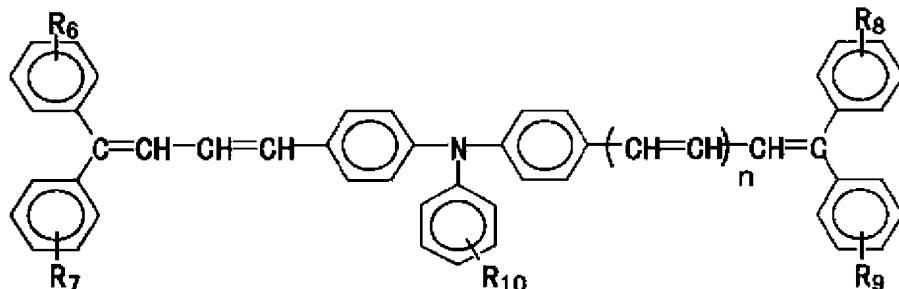
[化5]



[式中、R₁～R₅は、各々独立に水素、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12の置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは、0又は1の整数を表す。]

[0034] 一般式[III]

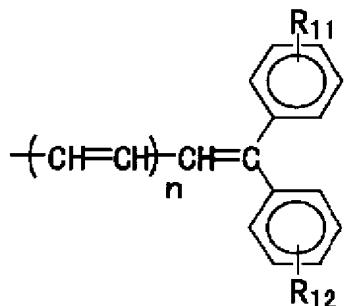
[化6]



(式中、R₆～R₉は、各々同一であっても異なっていてもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R₁₀は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアルケニル基若しくはアルカジエニル基、若しくは一般式[IV]のいずれかを表し、nは0又は1の整数を表す。)

[0035] 一般式[IV]

[化7]



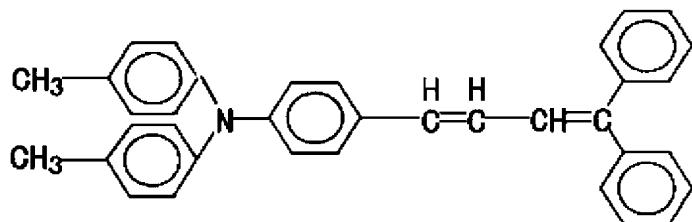
(式中、R₁₁、R₁₂は、各々同一であっても異なっていてもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、nは0又は1の整数を表す。)

上記電荷移動材料は、オキシチタニウムフタロシアニンとの相性がよく、本発明の電子写真感光体は、高感度かつ低残留電位という優れた電気特性を示すものである。

一般式[II]に示す化合物において、特に式[V]及び式[VI]に示す化合物がオキシチタニウムフタロシアニンとの相性がよく好ましい。

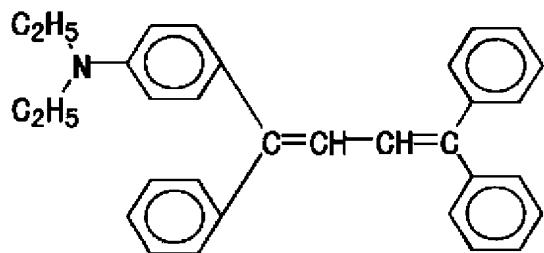
[0036] 一般式[V]

[化8]



[0037] 一般式[VI]

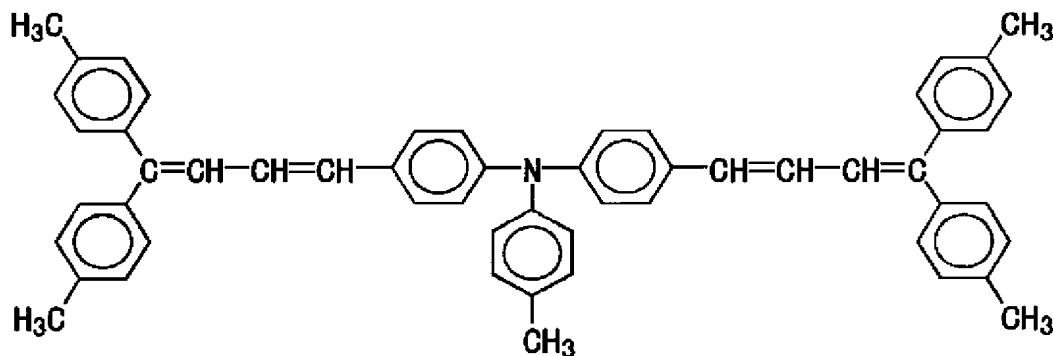
[化9]



また、一般式[III]に示す化合物において、特に式[VII]、式[VIII]、式[IX]、式[X]に示す化合物がオキシチタニウムフタロシアニンとの相性がよく好ましい。

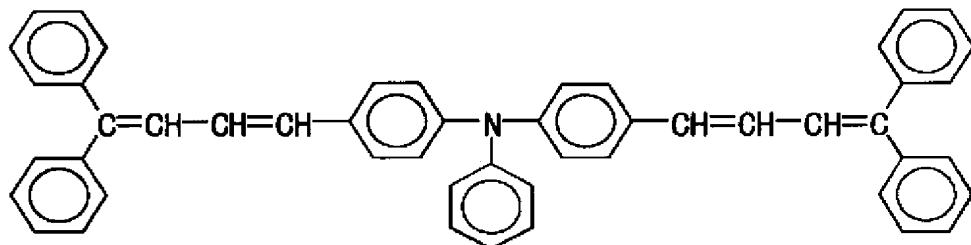
[0038] 一般式[VII]

[化10]



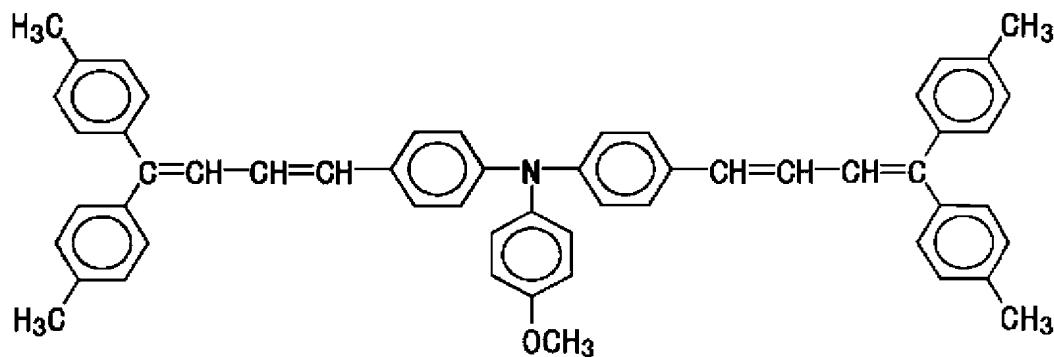
[0039] 一般式[VIII]

[化11]



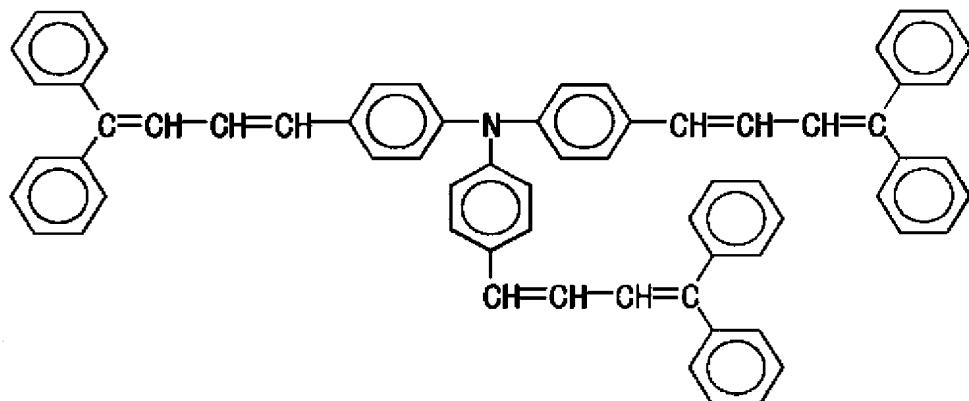
[0040] 一般式[IX]

[化12]



[0041] 一般式[X]

[化13]



[0042] また、一般式[II]から選ばれる化合物と一般式[III]から選ばれる化合物を同時に電荷移動材料として用いても、よい特性が得られて好ましい。

[0043] 上記電荷移動材料以外の他の電荷移動材料を用いることもできる。他の電荷移動材料としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾールさらに、本発明の電子写真感光体の感光層中には、他の電荷移動剤を添加することができる。その場合には、感光層の感度を高めたり、残留電位を低下させることができるので、本発明の電子写真感光体の特性を改良することができる。

[0044] そのような特性改良のために添加できる電荷移動剤としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、

ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘptaジイエン、ポリピリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフイド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアニン等の導電性高分子化合物を用いることができる。

- [0045] また、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体等、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、エナミン、スチルベン、前記以外のブタジエン、前記以外のヒドラゾン化合物等を電荷移動剤として添加することができる。
- [0046] また、同様の目的の電荷移動剤として、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物にLi(リチウム)イオン等の金属イオンをドープした高分子固体電解質等を添加することもできる。
- [0047] さらに、同様の目的の電荷移動剤として、テトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタンで代表される電子供与性物質と電子受容性物質で形成された有機電荷移動錯体等も用いることができる。
- [0048] なお、前記電荷移動剤は、1種だけ添加しても、2種以上の化合物を混合して添加しても所望の感光体特性を得ることができる。電荷移動層の膜厚は、5.0～50 μm、好ましくは10～30 μmがよい。

また、本発明の電子写真感光体の場合、感光層全体の膜厚は、10～50 μm、好ましくは15～25 μmの範囲がよい。例えば下引層を25 μm程度に厚く設けた場合は、電荷移動層は15 μm程度に薄く設ければよい。逆に下引層を1 μm程度に薄く設けた場合は、電荷移動層を25 μm程度に厚く設ければよい。

この理由として、帯電手段として、接触帯電手段を有する電子写真プロセスにおいて、感光体の耐圧性が要求されている。一般に、耐圧性が低い感光体は、リーク電流により感光体内から表面において欠陥が生じ、これが画像欠陥として現われる。即ち、感光体の耐圧性は感光体の総膜厚により決定されるので、下引層の膜厚を厚く

することで、耐圧性が向上するため電荷移動層を薄膜にできる。

- [0049] 本発明の電子写真感光体は、光導電材料や結着樹脂の酸化劣化による特性変化、クラックの防止、機械的強度の向上の目的で、その感光層中に酸化防止剤や紫外線吸収剤を含有することが好ましい。
- [0050] 本発明に用いることができる酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-4-メキシフェノール、2-tert-ブチル-4-メキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、プロピオン酸ステアリル- β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、n-オクタデシル-3-(3' -5' -ジ-tert-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系、2, 2' -メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4' -ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のポリフェノール系等が好ましく、これらを1種若しくは2種以上を同時に感光層中に含有することができる。
- [0051] また、紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2' -ヒドロキシ-5' -tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル、サリチル酸-p-tert-ブチルフェニル、サリチル酸-p-オクチルフェニル等のサリチル酸系が好ましく、これらを1種若しくは2種以上を同時に感光層に含有することができる。
- [0052] また、酸化防止剤と紫外線吸収剤を同時に添加することもできる。これらの添加は

感光層中であれば何れの層でもよいが、最表面の層特に電荷移動層に添加することが好ましい。

- [0053] なお、酸化防止剤は、結着樹脂に対して3～20重量%とすることが好ましく、紫外線吸収剤の添加量は、結着樹脂に対して3～30重量%とすることが好ましい。さらに、酸化防止剤と紫外線吸収剤との両者を添加する場合には、両成分の添加量は、結着樹脂に対して5～40重量%とすることが好ましい。
- [0054] 前記酸化防止剤、紫外線吸収剤以外にも、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール化合物等の光安定剤、ジフェニルアミン化合物等の老化防止剤、界面活性剤等を感光層に添加することもできる。
- [0055] 感光層の形成方法としては、所定の感光材料と結着樹脂と共に溶媒に分散あるいは溶解して塗工液を作成し、所定の下地上に塗工する方法が一般的である。
- [0056] 塗工方法としては、浸漬塗工、カーテンフロー、バーコート、ロールコート、リングコート、スピンドルコート、スプレーコート等、下地の形状や塗工液の状態に合わせて行うことができる。
また、電荷発生層は真空蒸着法により形成させることもできる。
- [0057] 塗工液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類等がある。これらは単独で用いても、2種類以上の溶剤を混合して用いてもよい。
- [0058] また、本発明の下引層には、樹脂中に金属化合物、金属酸化物、カーボン、シリカ、樹脂粉体等を分散させた中間層を用いることもできる。さらに、特性改善のために

各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含有させることもできる。

[0059] 加えて、感光層の表面に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

[0060] 次に、本発明の電子写真プロセス、電子写真装置について説明する。本発明の電子写真プロセスには、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、定着手段、クリーニング手段等公知の手段を使用することができる。帯電手段においては、コロナ帯電方式等の非接触帯電方式、帯電ローラー、帯電ブラシ等の接触帯電方式を用いることができる。像露光手段の光源は、ハロゲン光、蛍光灯及びレーザー光等を用いることができる。半導体レーザーの波長は、780nm以下、好ましくは780～500nmであり、レーザービーム径を絞る等の方式でもよい。現像方式は、乾式現像法、湿式現像法、2成分、1成分、磁性／非磁性いずれでもよい。転写方式もローラー、ベルトいずれでもよい。

[0061] 以下、本発明に係る電子写真感光体の実施例を比較例とともに詳細に説明する。

図1は、X線回折強度($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を示す。

図2は、X線回折強度 7.5° が最大ピークの電荷発生剤のX線回折図を示す。

実施例 1

[0062] 直径30mmの無切削アルミニウムからなる円筒ドラム上に、アルミナ被覆された酸化チタン粒子と一般式[I]中のXが[X-1]のポリイミド樹脂とを重量比で1:1の割合で混合したものを塗布し、140°Cで30分乾燥し、膜厚 $18.0\mu\text{m}$ の第1の下引層を形成した。次いで、前記下引層上に、熱硬化性樹脂としてのメラミン・アルキド樹脂と酸化チタンとを1:3の割合とし、メチルエチルケトンに溶解して塗布液として、前記下引層上に第2の下引層を $0.7\mu\text{m}$ の膜厚で積層した。

[0063] 次いで、結着樹脂としてポリビニルブチラールを用い、X線回折強度($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン(図1)の分散液を

浸漬塗工により0. 1 μ m塗布し、電荷発生層を形成した。

[0064] 次いで、接着樹脂としてポリカーボネート共重合体と、電荷移動剤として式[VI]のブタジエン化合物と、酸化防止剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールとを、ポリカーボネート共重合体=1. 0/0. 8/0. 18の重量比でクロロホルムに溶解して塗工液を調製した。

[0065] そして、浸漬塗工によりこの塗工液を塗布した後、100°Cの温度下で1時間乾燥し、20 μ mの膜厚の電荷移動層を形成し、電子写真感光体を作製した。

実施例 2

[0066] 実施例1の第1下引層のポリイミド樹脂と酸化チタンとの重量比を2:1に変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 3

[0067] 実施例1の第1下引層のポリイミド樹脂と酸化チタンとの重量比を1:4に変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 4

[0068] 実施例1の第1下引層の膜厚を3. 0 μ mに変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 5

[0069] 実施例1の第1下引層の膜厚を5. 0 μ mに変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 6

[0070] 実施例1の第1下引層の膜厚を13. 0 μ mに変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 7

[0071] 実施例1の第1下引層の膜厚を30. 0 μ mに変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 8

[0072] 実施例1の第1下引層の膜厚を50. 0 μ mに変えた以外は、実施例1と同様の方法

で電子写真感光体を作製した。

実施例 9

[0073] 実施例1の第2下引層を削除した以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 10

[0074] 実施例1の式[VI]の電荷移動剤を式[VII]の電荷移動剤に変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

実施例 11

[0075] 実施例1の第1下引層の膜厚を $2.0\text{ }\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

実施例 12

[0076] 実施例1の式[VI]の電荷移動剤を式[V]の電荷移動剤に変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

比較例1

[0077] 実施例1の電荷発生剤を、X線回折強度 7.5° が最大ピークの電荷発生剤(図2)に変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

比較例2

[0078] 実施例1の下引層の代わりに陽極酸化処理したアルマイト層を形成した以外は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

比較例3

[0079] 実施例1の第1下引層をなくした以外は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

比較例4

[0080] 実施例1の第1及び第2下引層をなくした以外は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

比較例5

[0081] 実施例1の電荷発生剤に代えて、ビスアゾ化合物を用いた以外は、実施例1と同様

の方法により電子写真感光体を作製した。

[0082] 評価方法

〔静電特性の測定、繰り返しサイクル試験、画像試験〕

常温常湿(24°C、40%RH)の環境下にて、直接帶電方式の沖データ社製Microl ine14プリンターを用い、実施例1～12及び比較例1～5によって作製された円筒状電子写真感光体を帶電後の感光体表面電位が-800Vになるよう帶電させ、LED露光後の感光体の表面電位が-50Vになるようにして初期設定し、次いでA4用紙20,000枚印字後の表面電位VO(-V)、残留電位VR(-V)を測定した。画像試験は、20,000枚連續印字後の画像を評価した。以上の結果を表1に示す。判定は、「○」は良好なもの、「×」は画像不良等があり実用上問題があるものとした。

[0083] [表1]

	2万枚印字後		2万枚印字後の画像				
	表面電位 (-V)	露光後電位 (-V)	耐リーケ	転写メモリー	チリ、カブリ	濃度低下	黒点
実施例 1	800	65	○	○	○	○	○
実施例 2	795	63	○	○	○	○	○
実施例 3	795	63	○	○	○	○	○
実施例 4	790	60	○	○	○	○	○
実施例 5	795	62	○	○	○	○	○
実施例 6	795	63	○	○	○	○	○
実施例 7	795	66	○	○	○	○	○
実施例 8	800	66	○	○	○	○	○
実施例 9	770	57	○	○	○	○	○
実施例 10	795	57	○	○	○	○	○
実施例 11	800	57	○	○	○	○	○
実施例 12	800	68	○	○	○	○	○
比較例 1	780	56	○	×	○	○	○
比較例 2	780	56	○	×	○	×	○
比較例 3	760	50	×	×	×	○	×
比較例 4	755	50	×	×	×	○	×
比較例 5	750	50	○	×	×	○	○

[0084] 表1から明らかなように、実施例1～12の電子写真感光体は20,000枚繰り返し後の帶電性、光疲労特性において良好であり、画像においてもチリ、カブリ等の画像欠陥が全く発生しなかった。

[0085] 加えて、ポリイミド樹脂に酸化チタンを混合した場合やポリイミド樹脂層の上に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を積層した場合でも良好な結果が得られた。

つまり実施例1～12の場合、結果が特に良好であった。

[0086] これに対し、比較例3及び4はいずれもポリイミド樹脂層がない場合は、転写メモリーによる黒点やチリ、カブリが発生した。

図面の簡単な説明

[0087] [図1]X線回折強度($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を示す。

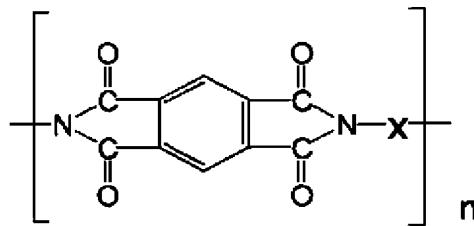
[図2]X線回折強度 7.5° が最大ピークの電荷発生剤のX線回折図を示す。

請求の範囲

- [1] 導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層がポリイミド樹脂を含有し、かつ前記感光層中の電荷発生剤として、CuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる回折ピーク強度を示すオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。
- [2] 請求項1の電子写真感光体において、前記下引層が一般式[I]で表されるポリイミド樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式[I]

[化1]



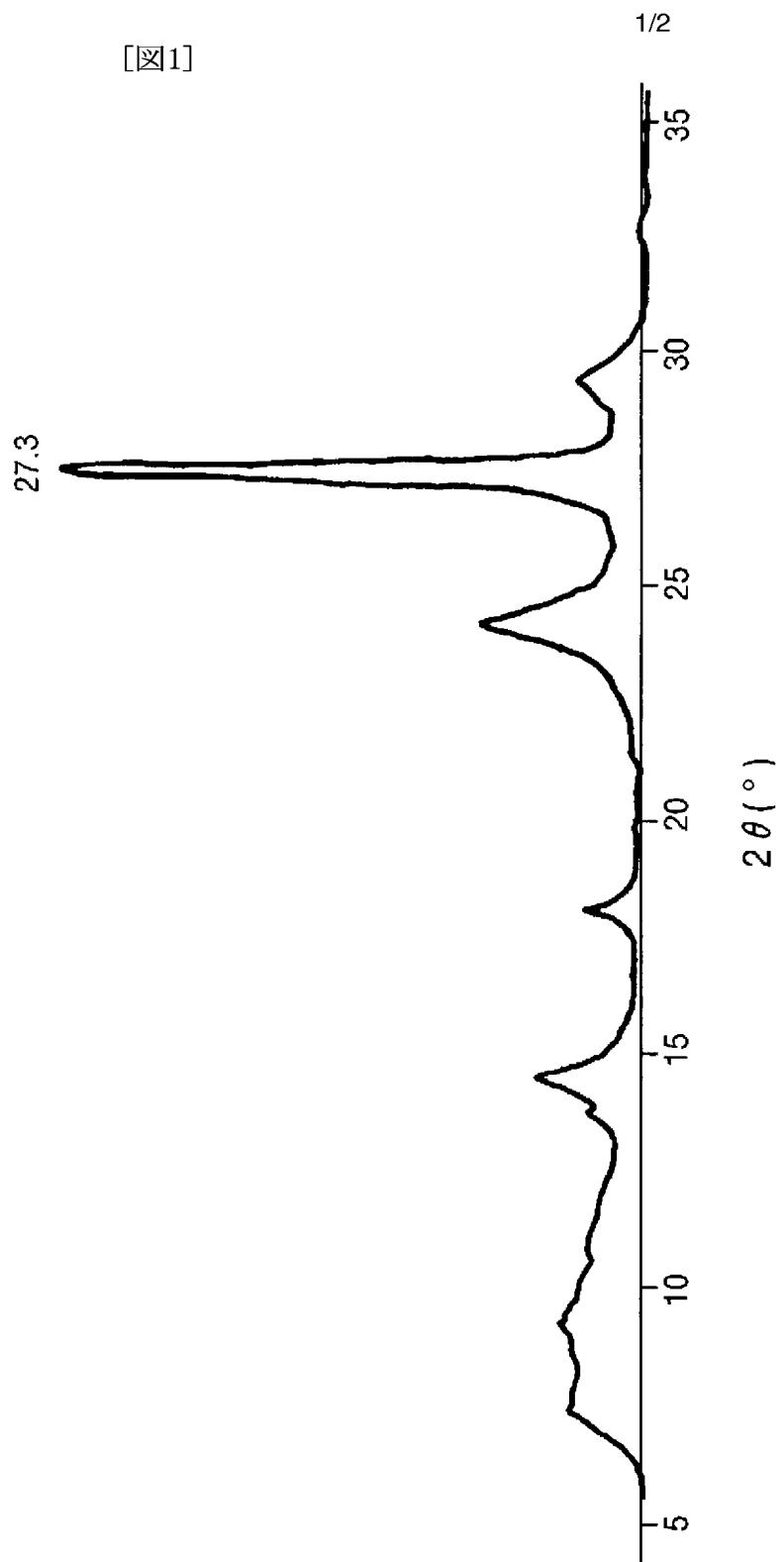
(式中、Xは芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度を表す整数である。)

- [3] 請求項1の電子写真感光体において、前記下引層の膜厚が $3.0 \mu m \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする電子写真感光体。
- [4] 請求項1の電子写真感光体において、前記下引層が酸化チタンを含有し、ポリイミド樹脂と酸化チタンとの重量比が $3:1 \sim 1:4$ の範囲であることを特徴とする電子写真感光体。
- [5] 請求項1の電子写真感光体において、前記下引層がポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層との2層構造を有することを特徴とする電子写真感光体。
- [6] 請求項1の電子写真感光体において、前記導電性支持体が無切削管であることを特徴とする電子写真感光体。
- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電子写真感光体に、接触帶電手段を適用す

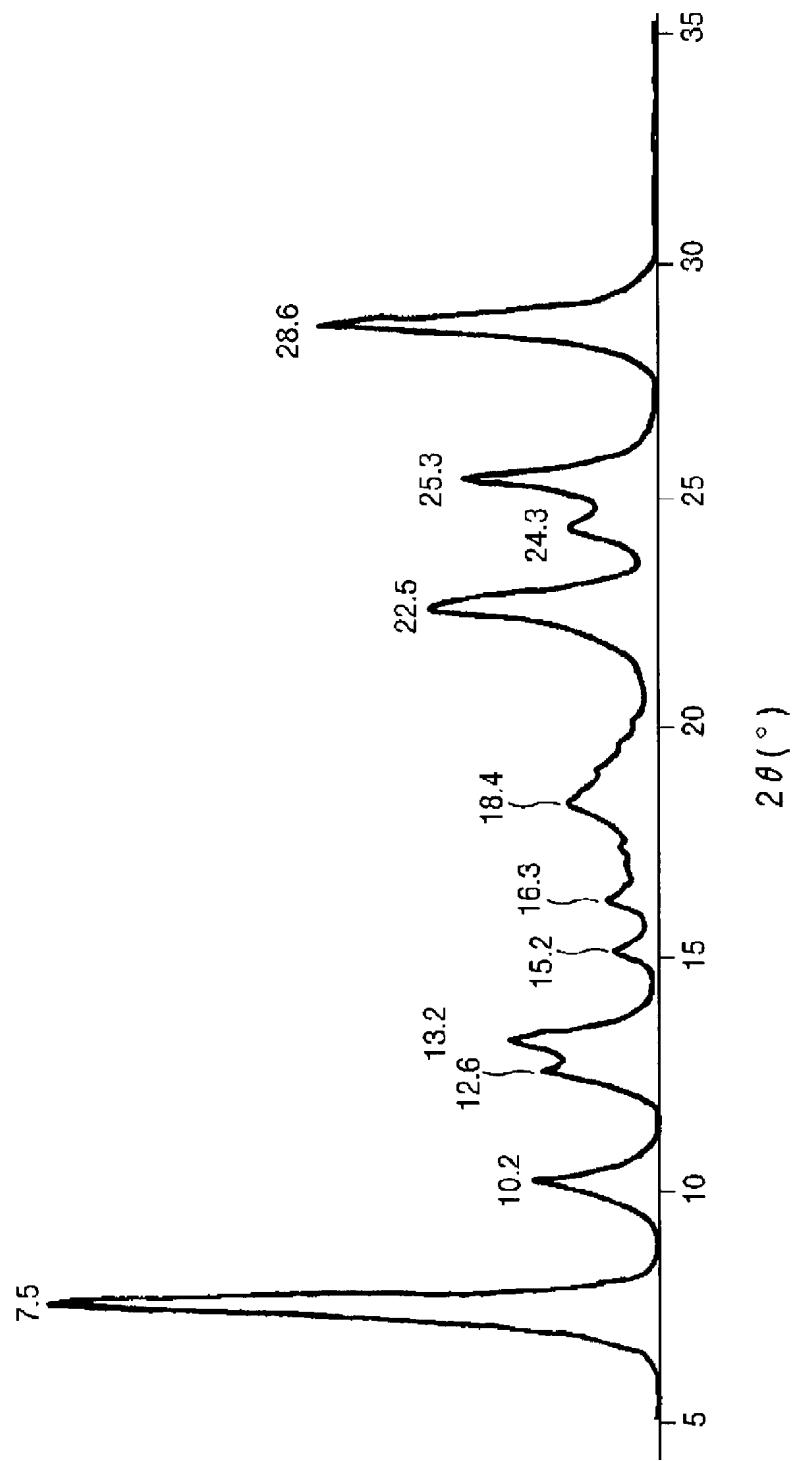
ることを特徴とする電子写真装置。

- [8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電子写真感光体に、半導体レーザーによる露光手段を適用することを特徴とする電子写真装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G5/14, G03G5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G5/14, G03G5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-229236 A (Shindengen Electric Mfg. Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0001] to [0006], [0016] to [0019], [0024], [0025] (Family: none)	1-8
X	JP 2000-112162 A (Canon Inc.), 21 April, 2000 (21.04.00), Claims 7 to 9; Par. Nos. [0036], [0037], [0045] to [0047], [0049] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2005 (18.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-33856 A (Konica Corp.), 14 February, 1991 (14.02.91), Page 2, lower right column, line 7 to page 3, upper right column, line 6; page 7, lower left column, line 15 to lower right column, line 19; page 8, upper left column, lines 14 to 19; sample No.6 on the table 1 (Family: none)	1-8
P,X	JP 2004-258337 A (Canon Inc.), 16 September, 2004 (16.09.04), Claims 1, 2, 7; Par. Nos. [0004], [0039], [0045] to [0052], [0096], [0100] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03G5/14, G03G5/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03G5/14, G03G5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-229236 A (新電元工業株式会社) 2002.08.14, 【特許請求の範囲】、【0001】～【0006】、【0016】～【0019】、【0024】、【0025】、(ファミリーなし)	1～8
X	JP 2000-112162 A (キヤノン株式会社) 2000.04.21, 【請求項7】～【請求項9】、【0036】、【0037】、【0045】～【0047】、【0049】(ファミリーなし)	1～8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18.01.2005	国際調査報告の発送日 01.2.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 福田 由紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 2H 9112

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 3-33856 A (コニカ株式会社) 1991. 02. 1 4, 第2頁右下欄第7行～第3頁右上欄第6行、第7頁左下欄第1 5行～同頁右下欄第19行、第8頁左上欄第14～19行、表-1 の試料No. 6 (ファミリーなし)	1～8
P X	JP 2004-258337 A (キヤノン会社) 2004. 0 9. 16, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項7】、【000 4】、【0039】、【0045】～【0052】、【009 6】、【0100】 (ファミリーなし)	1～8